

高分子气体分离膜材料的化学结构与 气体透过性能之间的关系

张 健 后晓淮

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要 本文以硅橡胶和聚酰亚胺为基础, 从高分子的化学组成、分子链段的运动能力、侧基的大小及其作用等几个方面, 讨论了聚合物的化学结构对其均质膜的气体选择透过性能的影响, 以溶解扩散过程对气体分离膜材料的透气行为进行了剖析, 并简述高分子化学结构对其成膜时结晶情况的影响及对气体透过的作用; 还概述了气体分离膜科学发展的历史以及基本原理。

关键词 气体分离膜, 气体透过系数, 气体分离系数, 硅橡胶, 聚酰亚胺

1 前言

对高分子膜气体透过性的研究始于 1829 年^[1], 当时的膜材料主要是天然聚合物^[2]。1831 年, Mitchel 系统研究了天然橡胶的透气性^[3,4]。Graham 于 1866 年发表了一篇文章^[5], 从理论上阐述了膜的气体分离过程, 奠定了气体分离膜科学的基础。以后, 随着合成橡胶的发展, 合成材料透气性研究进一步深入^[6,7]。1954 年, Mears 首次研究玻璃态聚合物的透气性, 突破了以往膜材料局限于橡胶态聚合物的界限^[8], 揭开了气体分离膜科学新的一页。本世纪 50 年代以后, 高分子合成化学发展迅速, 种类繁多的高分子材料应运而生, 为气体分离膜科学的发展打下坚实基础。科学家对众多材料的透气性进行了比较系统地研究, 其中 Barrer、Micheal、Brant、Stern、Paul、Stannett 和 Koros 等做出了较大贡献。目前对高聚物气体分离膜的研究不仅在学术上有较高水平, 而且有些已在工业生产中得到应用^[9]。

气体分离膜原理是利用不同气体透过高聚物薄膜时速率不同, 达到能够从混合气体中富集某一或某些组分的目的^[10,11]。用于气体分离

膜的高分子材料要求很高^[12], 现已商品化的主要有聚砜、聚酰亚胺、三乙酸纤维素和乙基纤维素等材料, 但这些材料在气体选择透过过程中存在着不足, 即膜的透气速率大, 则选择性较低; 选择性提高, 则透气速率较小, 难以满足需要。当前, 主要从以下 3 方面寻找解决这一问题的办法^[13,14]。

(1) 现有材料的改性;

(2) 发展和完善成膜技术, 采用各种新工艺、新办法, 例如制备超薄复合膜、非对称膜和中空纤维膜等;

(3) 合成新材料。



张 健 实研员。1965 年 1 月 7 日出生。1982~1986 年, 就读于北京师范大学化学系, 1986 年获理学学士。1989~1991 年, 在中国科学院化学研究所攻读硕士学位, 1991 年获理学硕士后留所工作。从 1989 年至今, 主要从事

功能高分子的合成和高分子气体分离膜的化学结构与气体选择透过性能之间关系的研究。

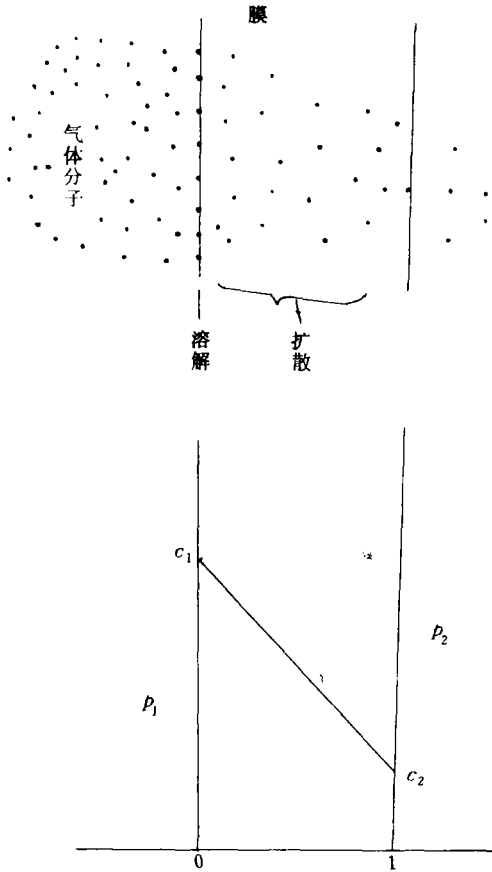


图1 气体在膜表面的溶解与扩散浓度梯度的形成

C_1 —高压侧透过气体浓度; C_2 —低压侧透过气体浓度;
 P_1 —高压侧透过气体压力; P_2 —低压侧透过气体压力

寻找和合成新型的应用于气体分离的高分子膜材料,就要涉及如何设计聚合物分子的化学结构,考虑化学结构对气体选择透过性的影响,希望得到透过性和选择性较现有膜材料能够同时提高的膜材料。因此,膜材料化学结构与气体选择透过性之间的关系,就显得十分重要,如果能够深入剖析和圆满解决这个问题,就会对今后工作起指导作用。

关于膜材料透气性研究的综述可参见文献[15~18]。

2 气体透过高分子膜的基本原理

通常认为气体透过致密高分子薄膜包括溶

解和扩散两个过程^[9,19],可用图1表示。膜的气体透过系数 P 为:

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

式中: D 为扩散系数; S 为溶解系数。二者的大小主要取决于透过气体和膜材料的性质、体系温度以及气体分压。

气体分离系数 $\alpha_{A/B}$ 是膜对气体透过选择性的标志,定义为:

$$\alpha_{A/B} = P_A / P_B \quad (2)$$

将(1)式代入(2)式,则:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B} \quad (3)$$

D_A/D_B 定义为扩散选择系数; S_A/S_B 定义为溶解选择系数,其中扩散选择系数与聚合物膜的化学结构和物理形态有关,物理形态主要包括链段运动能力、内旋转作用、空间阻碍作用和结晶情况等。溶解选择性除了与气体分子同高分子膜的物理和化学作用有关外,另一重要因素是气体在膜表面的凝聚作用^[21,22]。

另外,单一气体吸附于玻璃态聚合物表面时,使用双重吸附理论解释,也可得到比较好的结果^[23,24]。

3 气体分离膜材料的化学结构与气体的溶解系数、溶解选择性之间的关系

溶解系数和溶解选择性是决定聚合物膜的气体透过系数和分离系数的重要因素,增强膜对气体分子的溶解作用,将会改善膜材料的透气性和分离性。在正常压力范围内,气体在玻璃态聚合物中的溶解系数与在小分子化合物中的溶解系数有一定的相似性^[19],表1列出一些高聚物和小分子化合物对 CO_2/CH_4 气体溶解选择系数,其中以羰基和砜基的质量百分含量作为衡量参数。图2的曲线说明羰基和砜基的百分含量大时,物质的气体溶解选择性高,羰基和砜基在化学结构上与 CO_2 相似,说明高聚物对气体溶解系数与小分子化合物一样符合相似相容的基本原理。在选择膜材料时,应充分考虑这

一规则,对 CO_2/CH_4 混合气体的分离,在不减小扩散系数的基础上,膜材料中引入羰基和砒基,以提高透气系数。另外,氟元素对氧气的溶解系数较大,选择和合成 O_2/N_2 分离膜材料时,引入氟元素,可提高材料对氧气的溶解系数,进而提高膜对氧气的透气系数。

表 1 CO_2/CH_4 在不同介质中的溶解性与介质中所含羰基或砒基的质量密度之间的关系

介 质	羰基或砒基含量 g/cm^3	$\frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CH}_4}}$
n -heptane } (平均)	0	2.94
n -hexane }		
Acetone	0.341	10.75
Methyl acetate	0.386	11.53
HDPE(100% 无定型 basis)	0	2.01
Poly(phenylene Oxide) (PPO)	0	2.88
Polycarbonate (PC)	0.132	4.66
Polysulfone (PSu)	0.174	4.12
PMMA	0.336	9.26
Cellulose Acetate (CA)	0.335	11.39

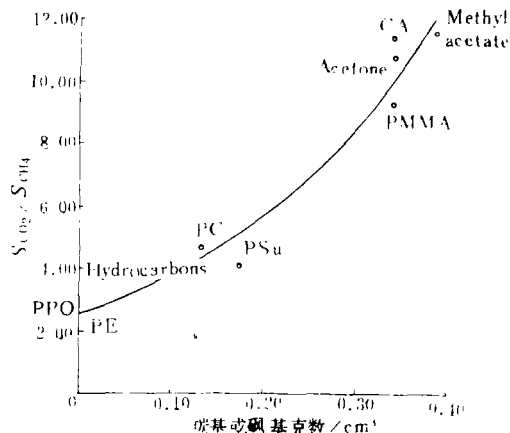


图 2 作为功能基团的羰基或砒基的质量密度与 CO_2/CH_4 气体在小分子和在大分子化合物中溶解选择性之间的关系

对于化学结构相似的聚合物,化学结构发生变化时,对气体溶解系数变化的影响比扩散系数小。讨论此类型聚合物时,如果化学结构改变部分对透过气体组分有特殊的物理或化学作用,就应把分析问题的重点放到化学结构变化

对扩散系数的影响,努力提高扩散系数,以提高气体分离膜的透气速率。

4 气体分离膜材料的化学结构与气体的扩散系数、扩散选择性之间的关系

这方面报道比较多,所使用材料多集中于侧链取代基不同的聚炔烃^[27~34]、聚碳酸酯^[35~37]、有机硅材料和聚酰亚胺材料。本文以硅橡胶和聚酰亚胺为例,探讨聚合物化学结构变化对气体分离膜的扩散系数、扩散选择性以及气体透过系数的影响。

表 2 硅橡胶膜在 35°C 和 $6.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下,对 CO_2/CH_4 的气体透过系数及选择系数

聚合物	$P_{\text{CO}_2}^*$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$
改变侧链		
$[\text{Me}_2\text{SiO}]_n$	45.53	3.1
$[\text{MeEtSiO}]_n$	15.06	2.9
$[\text{MePrSiO}]_n$	23.03	3.1
$[\text{MeC}_8\text{H}_{17}\text{SiO}]_n$	9.32	3.0
$[\text{MeCF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiO}]_n$	13.88	5.6
$[\text{MePhSiO}]_n$	2.39	6.4
改变主链		
$[\text{Me}_2\text{SiCH}_2]_n$	5.49	4.0
$[\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Me}_2\text{SiO}]_n$	18.83	3.2
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Me}_2\text{SiO}]_n$	13.06	3.3
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Me}_2\text{SiO}]_n$	11.99	3.6
$[\text{Me}_2\text{Si } m - \text{PhSiMe}_2\text{O}]_n$	5.18	4.7
$[\text{Me}_2\text{Si } p - \text{PhSiMe}_2\text{O}]_n$	0.64	5.1

* 单位: $10^{-8} [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$

有机硅聚合物是高聚合物中透气系数较高的,从参考文献[38~42]选择部分聚合物,将 CO_2/CH_4 气体的透气系数、分离系数、扩散系数和溶解系数列于表 2 和表 3。在一系列硅橡胶中,二甲基硅氧烷的气体透过系数和扩散系数最高,主链全部由 $\text{Si}-\text{O}$ 键组成的聚合物的透气系数比主链部分为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的聚合物高,部分含 $\text{Si}-\text{O}$ 键的聚合物的透气系数大于主链完全由 $\text{Si}-\text{C}$ 链组成的聚合物;侧链基团较小的甲基、乙基和丙基聚合物的透气系数大于正辛基等体积的聚合物。比较气体透过数据的差异,发现溶解系数的变化比扩散系数的变化

小,气体透过系数变化主要由于扩散系数变化所致。分析扩散系数变化与聚合物化学结构差异之间的联系,可归纳如下两个原因。

表 3 35℃条件下,硅橡胶膜对 CO₂/CH₄ 的扩散系数和溶解系数

聚合物	$D_{CO_2}^*$	D_{CH_4}	$S_{CO_2}^*$	S_{CH_4}
$[Me_2SiO]_n$	26.4	24.5	1.72	0.54
$[MePrSiO]_n$	10.6	7.59	1.46	0.70
$[MeC_8H_{17}SiO]_n$	8.19	6.54	1.12	0.48
$[MeCF_3(CH_2)_2SiO]_n$	5.58		2.31	0.36
$[MePhSiO]_n$	2.03	1.22	1.12	0.30
$[Me_2Si\text{ }p\text{-PhSiMe}_2O]_n$	0.753	0.44	0.695	0.234

* 单位: 10⁻⁶[cm²/s]
** 单位: 10⁻²[cm³(STP)/cm³·cmHg]

表 4 制备聚酰亚胺所使用二酐

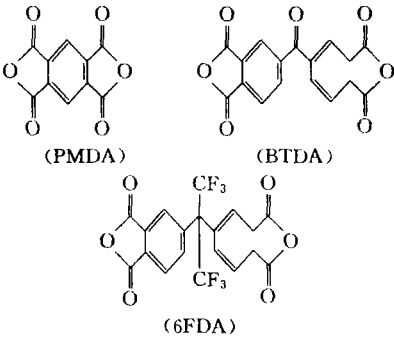
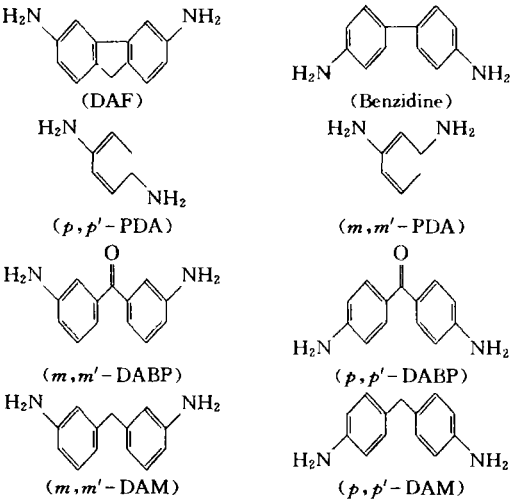
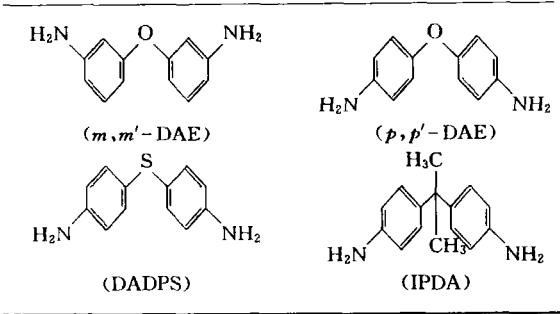


表 5 制备聚酰亚胺所用的二胺



(续表)



(1) 由 Si—O 键组成的高分子主链比 Si—C 和 C—C 主链柔软,链段的运动能较强,利于气体分子扩散通过。当其中部分 Si—O 键被 Si—C 或者 C—C 键取代后,主链刚性增强,链段运动和内旋转作用减弱,降低气体分子在膜中的扩散作用,而且随 Si—O 键被取代量的增大越来越明显,主链没有 Si—O 键后, $[Me_2SiCH_2]_n$ 的透气系数仅为 $[Me_2SiO]_n$ 的 1/8。

(2) 当侧链基团较小时,空间阻碍作用也较小,有利于分子主链的运动,因此侧基较小的有机硅聚合物的透气系数和扩散系数均高于大侧基聚合物, $[MePhSiO]_n$ 的透气系数为 $[Me_2SiO]_n$ 的 1/19。

聚酰亚胺膜当前主要应用于 H₂/N₂ 分离,其结构变化对气体透过行为研究得较多,现介绍 Skyes、Koros 和 Stern 等人在这方面的工 作。将所用的芳香二酐和二胺化合物分别列于表 4 和表 5。

表 6 室温和 3.44×10⁴Pa 压力下,BTDA 聚酰亚胺膜对 O₂ 和 CO₂ 的透过系数

聚合物	P_{O_2}	P_{CO_2}
DAF	0.34	1.07
Benzidine	0.62	2.18
<i>p</i> -PDA	0.96	/
<i>m,m'</i> -DABP	2.03	7.50
<i>m,m'</i> -DAM	2.19	8.16
<i>m</i> -PDA	2.86	8.20
<i>p,p'</i> -DABP	4.20	12.25
<i>p,p'</i> -DAE	6.19	33.2
DADPS	9.23	28.5
<i>p,p'</i> -DAM	13.1	30.2

* 单位: 10⁻¹⁰[cm³(STP)·cm/cm²·s·cmHg]

表 7 35℃条件下, PMDA 和 6FDA 聚酰亚胺膜对 CO₂/CH₄ 的透过系数和选择系数

聚合物	P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CH_4}	空间占有体积	密度**
PMDA- <i>p,p'</i> -DAE	2.7	45.9	4.4	1.40
PMDA- <i>p,p'</i> -DAM	4.3	42.1	4.9	1.35
PMDA-IPDA	26.8	29.7	5.5	1.28
6FDA- <i>p</i> -PDA	11.8	65.0	5.6	1.47
6FDA- <i>p,p'</i> -DAM	19.3	44.9	5.6	1.40
6FDA- <i>p,p'</i> -DAE	23.0	60.5	5.6	1.43
6FDA-IPDA	30.0	42.9	5.7	1.25
6FDA-DAF	32.2	51.1	5.9	

* 单位: $10^{-10}[\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$

** 单位: g/cm^3

Skyes 和 Clair 合成了一系列聚酰亚胺, 并测定了其透气速率^[43], 部分数据列于表 6。这些数据表明, 当聚酰亚胺分子主链刚性较强时, 例如含有 DAF、PDA 和联苯胺时, 透气性较差; 当分子链中加入—CH₂—、—O—和—S—时, 柔性增大, 刚性减弱, 透气系数提高。

Koros 等人对聚酰亚胺材料的透气性做了大量研究工作, 希望能够从理论上对此类聚合物的透气性进行阐述, 数据列于表 7 和表 8。与有机硅材料相似, 聚酰亚胺膜气体透过系数的不同, 对于同种酸酐的聚合物, 主要是由于扩散系数差异所致。

表 8 35.0℃和 $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 条件下, PMDA 聚酰亚胺膜对 CO₂/CH₄ 气体的扩散系数和溶解系数

聚合物	S_{CO_2}	S_{CO_2}/S_{CH_4}	$D_{CO_2}^*$	D_{CO_2}/D_{CH_4}
<i>p,p'</i> -DAE	4.80	3.84	56.5	11.9
<i>p,p'</i> -DAM	4.47	3.58	90.0	12.0
IPDA	6.51	3.77	409.7	7.9

* 单位: $10^{-2}[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}]$

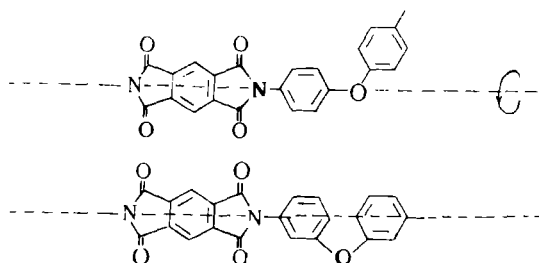
** 单位: $10^{-10}[\text{cm}^2/\text{s}]$

在 PMDA 聚酰亚胺中, PMDA 链段由 3 个并联环组成, 是刚性较强的片段。二胺中由于—O—、—CH₂—和—C(CH₃)₂—的存在, 可认为是聚合物中链段运动和内旋转作用的主要部分, 对气体分子扩散透过起主要作用。比较 DAM 和 IPDA 聚合物的扩散系数, 由于在刚

性较强的主链上引入较大体积的侧链基因, 增大了高分子链的间隙, 提高了聚合物的透气性。

用 6FDA 代替 PMDA, 空间占有体积增大; 有利于气体分子扩散透过, 虽然聚合物的密度由于氟原子代替氢原子而加大, 但实际分子间隙增大; —C(CF₃)₂—基团的引入, 也使 PMDA 3 个并联环中间加入柔性片段, 使扩散系数提高; 同时氟元素还可提高气体在聚合物中的溶解系数, 使透过速率升高。

Stern 等人合成了芳香间位二胺的聚酰亚胺以与对位二胺聚酰亚胺比较其透气性之间的差异, 寻找规律。所得结果^[50~52]与 Koros 基本一致。另外, 着重讨论了链段旋转作用在气体分离过程中起到十分重要的作用, 例如 *p,p'*-DAE 与 *m,m'*-DAE 的空间占有体积相差不同, 化学结构相似, 化学组成相同, 区别在于二胺基位置的差异, 致使对 CO₂ 透气系数相差 2 倍。



5 结晶对气体透过系数和分离系数的影响

从高聚物结晶状态分析, 一般气体透过高聚物膜主要在非晶区进行, 结晶区的透气性比非晶区小得多^[9]。当高分子化学结构的对称性下降, 影响聚合物的结晶, 非晶区增大, 气体的扩散加快, 透气系数提高。

6 参考文献

- 1 T. Graham, Roy. Inst. J, 1829
- 2 G. Barr, Dictionary of Applied Physics, Ed. R. Glazebrook Vol. 5, Macmillan London, 1923
- 3 J. K. Mitchell, Roy. Ins. J, 1831, 2:101
- 4 J. K. Mitchell, Roy. Ins. J, 1831, 2:307

- 5 T Graham, Phil. Mag, 1866, 32:401
- 6 H L Fisch, J. Phys. Chem, 1957, 61:93
- 7 H L Fisch, J. Phys. Chem, 1958, 62:401
- 8 P Meares, J. Am. Chem. Soc, 1954, 62:3415
- 9 仲川勤. 化学通报. 1988, 1:8
- 10 陈观文. 化学通报. 1985, 3:1
- 11 徐继平. 功能高分子学报. 1988, 首刊号, 1
- 12 J Van Amrogen. Rubb. Chem. Technol, 1964, 37:1103
- 13 D L Kuehne, et al. Ibid, 1980, 19:609
- 14 S G Kimura and W R Browall. J. Membr. Sci, 1986, 29:66
- 15 W J Koros, G K Fleming, S M Jordan, T H Kim and H Hoesn. Prg. Poly. Sci., 1988, 13(4):339
- 16 R T Chern, W J Koros, H B Hopfenberg and V T Stannett. ACS, Symposium Series, 1985, 269:25
- 17 S T Hawang, C K Choi and K Kommernmeyer. Separation Sci, 1974, 9(6):461
- 18 V T Stannet, W J Koros, D R Paul, H K Consdale and C W Baker, Adv. Polym. Sci, 1979, 32:69
- 19 W J Koros. J. Polym. Sci, Part B Polym. Phys. Edition, 1985, 23:1611
- 20 J Crank. The Mathematics of Charendon Press, 2nd Edn, Oxford, 1975
- 21 V T Stannett, G R Ronade and W J Koros, J. Membr. Sci, 1982, 10:219
- 22 J Van Amerogen. J. Polym. Sci, 1950, 3:307
- 23 R T Chern, W J Koros, E S Sanders and R Yui. J. Membr. Sci, 1983, 15:157
- 24 J H Petropoulos. J. Membr. Sci, 1990, 48(1):79
- 25 W J Koros, B J Story, S M Jordan, et al. Polym. Eng. and Sci, 1987, 27(8):603
- 26 A Gandini and R Sisto. Acqua Aria, 1988, 10:1235
- 27 M Takamizawa, A Yamamota and S Nagura, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 85138413, 1985
- 28 T Higashimura, T Masuda, M Okada, et al, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 85212414, 1985
- 29 M Uchikuar, K Matsui, et al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 86161120, 1986
- 30 小谷寿等. 高分子论文集. 1986, 43, 747
- 31 A C Savoca and A D Surnamer, Polym. Mater. Sci. Eng., 1989, 61:507
- 32 M. Langsam and L M Robeson. Polym. Eng. Sci, 1989, 29(1):44
- 33 长濑裕等. 高分子加工. 1987, 36:268
- 34 H Odani. 高分子. 1988, 37(6):452
- 35 N Muruganardam and D R Paul. J. Membr. Sci, 1987, 34:185
- 36 W J Ward, W J Browall and R M Salomme. J. Membr. Sci, 1976, 1:99
- 37 T O Jeanes, U.S. Appl, US 214563, 1981
- 38 T Higashimura and T Masuda. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 86247714, 1986
- 39 H Yasuda and K J Rosengren, J. Appl. Polym. Sci, 1970, 14, 2839
- 40 S A Stern. Membr. Proc. for Industry Proceedings of the Symposium, Southern Research Institute, (May, 1966) p196
- 41 S A Stern. V M Shan and B J Hardy. J. Polym. Sci, Part B Polym. Phys, 1987, 25, 1263
- 42 Chi-Long Lee, et al. J. Membr. Sci, 1988, 38:55
- 43 G F Sykes and Annek St Chair, J. Appl. Polym. Sci, 1986, 32:3725
- 44 T H Kim, W J Koros, G R Husk and K C O'Brien. J. Appl. Polym. Sci, 1987, 34:1767
- 45 T H Kim, W J Koros, G R Husk and K C O'Brien. J. Membr. Sci, 1988, 37:45
- 46 K C O'Brien and W J Koros. J. Membr. Sci., 1988, 35: 217
- 47 T A Barbari, W J Koros and D R Paul. J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys, 1988, 26:709
- 48 T H Kim, W J Koros and G R Husk. Separation Sci. and Techn, 1988, 23(12,13):1611
- 49 K C O'Brien, W J Koros and G R Husk. Polym. Eng. Sci., 1987, 27:211
- 50 S A Stern. Y Mi and H Yamamoto. J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys, 1989, 27:1887
- 51 H L Frisch and S A Stern. Critical Reviews in Solid State and Materials Science CRC Press, Boca Poston, FI 1987, 11, (2):123
- 52 H Yamamoto, Mi and S A Stern. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys, 1990, 28:2291

(下转第 13 页)

备工艺简单,并具有良好的机械强度和热稳定性,上述优点为将这类催化剂推向工业化奠定了很好的基础。

同样,这类含有不同配位键的配合物,即YS配合^[5,7],在分子催化剂研究领域形成了独特的“杂化”配合物催化体系。

4 参考文献

- 1 Roth J F, Craddock J H, Hershman A, Paulik F E. Chem. Tech, 1971, 600
- 2 袁国卿,王当慈,刘世宏等. 科学通报. 1984(29):1055
- 3 陈子英,袁国卿,陈荣耀. 化学学报. 1990(48):121
- 4 Yuan Guoqing, Chen Yuying, Che Rongyao. Chinese Journal of Polymer Science, 1989(3):219
- 5 袁国卿. 科学通报. 1986(14):1077
- 6 陈子英,袁国卿,王殿勋等. 分子催化. 1988(3):147
- 7 袁国卿. 结构化学. 1986(1):4
- 8 袁国卿,孟庆成,苏天升等. 科学通报. 1984(23):1431
- 9 Brodzki D, Leclerc C, Denise B, Parnetier G. Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 61
- 10 Chen Yuying, Yuan Guoqing, Che Rongyao. Chinese Journal of Polymer Science, 1988(3):225
- 11 陈子英,袁国卿,苏天升等. 科学通报. 1988(20):1574

Carbonylation of Methanol to Acetic Acid and Acetic Anhydride Catalyzed by Copolymer Rhodium Complexs

Yuan Guoqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary A series of heterogenized rhodium complex catalysts for the carbonylation of methanol have been synthesized by the reaction of tetracarbonyldichloro - dirhodium with linear and cross - linked copolymers. These complexes were high catalytic in carbonylation of methanol to acetic acid and acetic anhydride. The active centers of these catalysts consist of (a) a *cis* - dicarbonyl rhodium moiety coordinated with the borderline base pyridine N and adjacent oxygen to form N→Rh and O→Rh coordination bond, respectively, and (b) the said moiety coordinated with two adjacent pyridine N's to form two N→Rh bonds. The former plays a more active role than the latter in catalysts. These catalysts are thermally stable. With methyl iodide as promoter, methanol in acetic acid could be carbonylated to acetic acid and acetic anhydride simultaneously as final products with a turnover rate at 10⁴ moles methanol converted/(mol Rh • h⁻¹).

Key words Methanol, Carbonylation, Complex

(上接第19页)

Relationship Between the Chemical Structure and Permselectivity in Polymeric Gas Separation Membrane

Zhang Jian, Hou Xiaohuai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080, China)

Summary The data of silicon rubber and polyimide permselectivity and divide gas penetrative processes into two programs: Diffusion and Solubility, this paper discussed about chemical structure's influence on permselectivity in polymeric gas separation membrane, such factors as chemical comprise; polymer backbone mobility; bulky functional group and polymer crystallization. More over, it reviewed the history of polymeric gas separation membrane and development of fundamental theory.

Key Words Polymeric gas separation membrane, Gas permeability, Gas selectivity, Silicon rubber, Polyimide